

# **TRANSPARENT SUBSTRATE PROVIDED WITH A STACK OF LAYERS REFLECTING THERMAL RADIATION**

**Publication number:** WO9945415 (A1)

**Publication date:** 1999-09-10

**Inventor(s):** LE MASSON PASCAL [FR]; HANS ALFRED [DE]; HUH  
NORBERT [DE]; FISCHER KLAUS [DE]; MAURER MARC  
[BE]

**Applicant(s):** SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]; LE MASSON PASCAL [FR];  
HANS ALFRED [DE]; HUH NORBERT [DE]; FISCHER  
KLAUS [DE]; MAURER MARC [BE]

**Classification:**

**- international:**

G02B5/08; B32B17/10; C03C17/36; C23C14/06; C23C28/00;  
G02B1/10; G02B5/20; G02B5/26; G02B5/28; G02B5/08;  
B32B17/06; C03C17/36; C23C14/06; C23C28/00; G02B1/10;  
G02B5/20; G02B5/26; G02B5/28; (IPC1-7): G02B5/20;  
C03C17/36; G02B5/28






**- European:**

B32B17/10; B32B17/10E10; B32B17/10G28; C03C17/36;  
C23C14/06F; C23C28/00; G02B1/10C; G02B5/20V

**Application number:** WO1999FR00466 19990302






**Priority number(s):** DE19981008795 19980303

**Also published as:**

 DE19808795 (A1)  
 DE19808795 (C2)  
 US6503636 (B1)  
 PL336583 (A1)  
 JP2001523358 (T)

more >>

**Cited documents:**

 US4985312 (A)  
 EP0718250 (A2)  
 DE4422830 (A1)  
 EP0698585 (A1)  
 DE3941027 (A1)

more >>

## **Abstract of WO 9945415 (A1)**

The invention concerns a stack of layers reflecting thermal radiation for transparent substrates comprising at least a silver functional layer and on the two faces thereof antiglare layers formed by one or several metallic compounds. The antiglare layers under the silver layer comprises a top partial layer of zinc oxide adjacent to the silver layer and a partial additional beneath the zinc oxide layer, formed by aluminium nitride, under internal tractive stresses. By means of the AlN layer under tractive stresses, the internal compressive stresses present in the ZnO layer can be compensated.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>G02B 5/20, C03C 17/36, G02B 5/28</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/45415</b> <b>(43) Date de publication internationale: 10 septembre 1999 (10.09.99)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/00466 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 2 mars 1999 (02.03.99) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 198 08 795.0      3 mars 1998 (03.03.98)      DE <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> LE MASSON, Pascal [FR/FR]; 54, avenue Netter, F-75012 Paris (FR). HANS, Alfred [DE/DE]; Grünepleystrasse 34a, D-52159 Roetgen (DE). HUHNS, Norbert [DE/DE]; Grenzstrasse 27, D-52134 Herzogenrath (DE). FISCHER, Klaus [DE/DE]; Adolf Kolping Strasse 10, D-52477 Alsdorf (DE). MAURER, Marc [FR/BE]; 7, rue Léonn de Batisse, B-4800 Verviers (BE). <b>(74) Mandataire:</b> RENOUS CHAN, Véronique; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> BR, JP, KR, MX, PL, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> TRANSPARENT SUBSTRATE PROVIDED WITH A STACK OF LAYERS REFLECTING THERMAL RADIATION <b>(54) Titre:</b> SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES REFLECHISSANT LE RAYONNEMENT THERMIQUE  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a stack of layers reflecting thermal radiation for transparent substrates comprising at least a silver functional layer and on the two faces thereof antiglare layers formed by one or several metallic compounds. The antiglare layers under the silver layer comprises a top partial layer of zinc oxide adjacent to the silver layer and a partial additional beneath the zinc oxide layer, formed by aluminium nitride, under internal tractive stresses. By means of the AlN layer under tractive stresses, the internal compressive stresses present in the ZnO layer can be compensated.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Un empilement de couches réfléchissant le rayonnement thermique pour des substrats transparents comprend au moins une couche fonctionnelle en argent et sur les deux faces de celle-ci des couches antireflets formées d'un ou plusieurs composés métalliques. La couche antireflets sous la couche d'argent comprend une couche partielle supérieure d'oxyde de zinc contiguë à la couche d'argent et une couche partielle supplémentaire sous la couche d'oxyde de zinc, formée de nitrure d'aluminium, sous des contraintes de traction interne. A l'aide de la couche d'AlN sous des contraintes de traction, les contraintes de compression internes existant dans la couche de ZnO peuvent être compensées.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

**SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UN EMPILEMENT DE COUCHES  
REFLECHISSANT LE RAYONNEMENT THERMIQUE**

10

L'invention concerne un empilement de couches réfléchissant au moins en partie dans l'infrarouge et réfléchissant notamment le rayonnement thermique pour substrats transparents, comprenant au moins une couche »fonctionnelle « et des couches » antireflets « qui sont disposées des deux côtés de la couche d'argent.

On comprend au sens de l'invention par » couche(s) fonctionnelle(s) « la ou les couches qui ont, dans l'empilement, les propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, et qui sont généralement métalliques, plus particulièrement à base de métal noble du type Ag (contenant éventuellement aussi des constituants minoritaires, par exemple une faible teneur en un autre métal). Les couches d'argent sont en effet hautement réfléchissantes dans l'infrarouge et on peut exploiter ainsi leur propriété anti-solaire ou bas-émissive.

On comprend au sens de l'invention par » couches antireflets « une couche ou une superposition de couches ayant notamment une fonction d'ajustement de l'aspect optique de l'empilement, visant à abaisser la réflexion lumineuse de celui-ci et généralement à base de matériaux diélectriques du type composés métalliques tels que des oxydes métalliques.

On a ainsi affaire, dans la présente invention, à des empilements du type (couche antireflet/couche fonctionnelle/couche antireflets), séquence éventuellement répétée n fois, avec  $n = 1, 2, 3, \dots$ . A noter que peuvent

être aussi prévues aux interfaces entre les couches antireflets et les couches fonctionnelles de fines couches, généralement en métal, destinées à protéger, et/ou faciliter l'adhésion des couches fonctionnelles. On les désigne parfois sous le terme de « couches sacrificielles » quand elles sont  
5 sur la couche fonctionnelle et qu'elles s'oxydent au moins partiellement, suite au dépôt suivant d'une couche à base d'oxyde par pulvérisation cathodique réactive en présence d'oxygène.

L'invention s'intéresse notamment à une variante de ce type d'empilement où la couche antireflet disposée sous la couche fonctionnelle  
10 à base d'argent comprend une couche partielle supérieure formée d'oxyde de zinc immédiatement contiguë à la couche d'argent et une couche partielle supplémentaire disposée par dessous.

Un empilement de couches de ce genre est connu du document DE-39 41 027 A1. Dans cet empilement, la couche partielle qui est disposée  
15 sous la couche d'oxyde de zinc et qui fait partie de la couche antireflet « inférieure » consiste en un oxyde métallique du groupe formé par l'oxyde d'étain, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de bismuth ou un mélange de deux ou plusieurs de ces oxydes. L'épaisseur de la couche d'oxyde de zinc ne peut s'élever à plus de 15 nm. Cette couche d'oxyde de  
20 zinc améliore considérablement de la stabilité de la couche d'argent contre la corrosion. Il est à présumer que ceci peut être attribué au fait que la couche d'argent croît sur la couche de ZnO de façon particulièrement régulière et exempte de défauts.

Des empilements à plusieurs couches comprenant de l'argent  
25 comme couche fonctionnelle et une couche d'oxyde de zinc disposée immédiatement sous la couche d'argent sont également connus des brevets EP-0 464 789 B1 et EP-0 698 585 A1. Dans les empilements de couches connus de ces publications, la couche antireflet inférieure consiste soit totalement en oxyde de zinc, soit en plusieurs couches  
30 partielles alternantes de ZnO et SnO<sub>2</sub>.

Les couches d'oxyde de zinc, ont comme couches inférieures pour les couches d'argent, une influence très avantageuse sur la couche d'argent et ses propriétés. Elles ont, par ailleurs, l'inconvénient que des contraintes de compression internes notables apparaissent dans les

couches de ZnO dans les conditions habituelles de pulvérisation cathodique. Ces contraintes de compression internes dans les couches de ZnO peuvent avoir un effet défavorable sur l'empilement de couches. Comme il est exposé en détail, en particulier, dans le brevet EP-0 464 789 B1, la couche d'oxyde de zinc peut se délaminer de la couche d'argent sous l'effet des contraintes de compression internes.

Les empilements de couches comportant des contraintes internes sont particulièrement défavorables lorsqu'ils sont appliqués sur des films de support mince à base de polymère(s), notamment organique(s), par exemple, sur des films minces de poly(téréphtalate d'éthylène (PET). Ces films de PET ont, en règle générale, une épaisseur de l'ordre de 30 à 50 µm. Les films de PET ainsi revêtus sont de plus en plus utilisés par exemple, pour la fabrication de vitrages feuilletés ayant notamment des propriétés de réflexion de la chaleur. On dispose le film de PET en sandwichs entre deux feuilles de verre de type silico-sodo-calcique à l'aide de deux films adhésifs à base de polymère thermoplastique, par exemple, en polyvinylbutyral (PVB). Il est apparu que les films de type PET qui sont revêtus d'empilements de couches qui comprennent une couche de ZnO sous la couche d'argent s'enroulent sur eux-mêmes sous l'influence des contraintes de compression internes dans l'empilement de couches, de sorte que leur manipulation et leur transformation deviennent problématiques.

L'invention a pour but de mettre au point un empilement de couches du genre décrit plus haut, comprenant notamment une couche de ZnO immédiatement sous la couche d'argent et qui, déposés sur des films de polymère de type PET, ne présentent pas les inconvénients mentionnés ci-dessus, c'est-à-dire qui n'ont pas tendance à s'enrouler sur eux-mêmes une fois revêtus des couches. Il s'agit notamment de faire en sorte que les contraintes internes dans l'empilement de couches soient abaissées/réduites au minimum voire complètement supprimées.

Le système de couches préféré conforme à l'invention se définit de la façon suivante : il s'agit d'un empilement de couches réfléchissant le rayonnement thermique pour substrats transparents, comprenant au moins une couche fonctionnelle à base d'argent et des couches antireflets

qui sont disposées des deux côtés de la couche d'argent et qui sont formées d'un ou plusieurs composés métalliques, la couche antireflet disposée sous la couche d'argent comprenant une couche partielle supérieure formée d'oxyde de zinc immédiatement contiguë à la couche d'argent et une couche partielle supplémentaire disposée par-dessous. Cet empilement de couches se distingue par le fait que la couche partielle supplémentaire qui est disposée sous la couche d'oxyde de zinc et qui appartient à la couche antireflet inférieure est une couche de nitrure d'aluminium se trouvant sous des contraintes de traction internes.

De préférence, l'empilement est tel que l'ampleur des contraintes de compression internes de la couche de nitrure d'aluminium correspond par ajustement des paramètres de revêtement à peu près à l'ampleur des contraintes de compression internes dans la couche d'oxyde de zinc, de façon que les contraintes de traction et de compression des deux couches partielles contiguës s'égalisent au moins pour la majeure partie.

De préférence, l'empilement est tel que la couche d'oxyde de zinc a une épaisseur de moins de 15 nm et, de préférence, de moins de 12 nm, et avantageusement d'au moins 5 à 8 nm.

Selon un mode de réalisation de l'empilement selon l'invention celui-ci comprend deux couches fonctionnelles à base d'argent qui sont séparées l'une de l'autre par une couche antireflet supplémentaire. Cette couche antireflet supplémentaire comprend aussi deux couches partielles, à savoir une couche immédiatement contiguë à la couche d'argent supérieure et formée d'oxyde de zinc se trouvant sous des contraintes de compression internes et une couche partielle contiguë à la couche d'argent inférieure et formée de nitrure d'aluminium se trouvant sous des contraintes de traction internes.

Un exemple d'empilement selon l'invention se caractérise par la structure suivante :

Substrat/AlN/ZnO/Ag/Ti/TiO<sub>2</sub>

Un autre exemple se caractérise par la structure suivante :

Substrat/AlN/ZnO/Ag/AlN

ou par la structure suivante :

Substrat/AlN/ZnO/Ag/AlN/ZnO/Ag/AlN

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un tel empilement de couches pour revêtir des films de polymère mince, en particulier de PET, avec notamment la condition que les paramètres de dépôt des couches d'AlN formées par pulvérisation réactive d'une cathode à base d'aluminium métallique soient choisis de façon que le film revêtu ne présente, après la formation du revêtement, pas de courbure sensible induite par des contraintes internes à l'empilement.

L'invention tire avantage du fait que lors de la pulvérisation cathodique de couches d'AlN, il est possible, par le choix des paramètres des conditions de pulvérisation, par exemple par modification du rapport  $Ar:N_2$  dans le gaz de travail, de modifier dans de larges limites les contraintes mécaniques internes dans la couche d'AlN. Ainsi, il ressort, par exemple, de la publication « Stress tuning in ALN thin films », Z. Vakuuum in der Praxis (1991) n° 2 – pages 142 à 147 que suivant le rapport  $Ar:N_2$ , qui a été modifié dans le domaine de 1 :3 jusqu'à 3 :1, tant des contraintes de compression internes relativement élevées que des contraintes de traction internes relativement élevées peuvent être obtenues sans que des différences significatives du rapport  $Ar:N$  puissent être constatées dans la couche d'AlN elle-même. Les contraintes internes sont expliquées plutôt uniquement par la microstructure de la couche d'AlN, des contraintes de traction internes étant générées dans la couche quand on choisit des conditions de pulvérisation cathodique conduisant à une faible densité d'empilement des cristaux d'AlN.

Les conditions optimales pour la fabrication de la succession de couches conforme à l'invention peuvent être déterminées empiriquement par des essais dans chaque cas particulier. Par exemple, on peut déposer par pulvérisation cathodique (assistée par champ magnétique de préférence) sur des substrats minces, par exemple de minces films de PET, successivement une couche d'AlN et une couche de ZnO ayant les épaisseurs de couche souhaitées. Suivant le signe de la contrainte interne résultante dans cette succession de couches, le film revêtu va s'incurver et s'enrouler dans un sens ou l'autre. Les conditions de pulvérisation cathodique pour la couche d'AlN sont ensuite modifiées intentionnellement d'après le résultat observé jusqu'à ce que la pellicule



de PET ne présente plus de déformations notables après la formation du revêtement. Les conditions de pulvérisation cathodique trouvées de cette façon servent alors de paramètres pour la formation de l'empilement dans les conditions de fabrication.

5           La structure de couches conforme à l'invention peut être avantageuse et trouver son application pour tous les substrats. Elle est cependant d'un avantage particulier pour le revêtement de films de polymère mince du fait qu'il est possible d'empêcher de cette façon que les films revêtus s'enroulent, de sorte que leur manipulation est facilitée lors  
10 de la mise en pratique de l'invention. Les films de PET présentent souvent des contraintes propres thermostabilisées qui sont imposées par le procédé de fabrication. De même, il est possible que lors de l'opération de pulvérisation cathodique, sous l'effet de la température et/ou par une déformation plastique des films, les contraintes internes présentes à  
15 l'origine soient modifiées ou de nouvelles contraintes internes soient induites. Il est évident dans ces cas que lors de la détermination des conditions de pulvérisation cathodique optimale pour la couche d'AlN, ces contraintes propres du film doivent aussi être prises en compte de façon que ce ne soit pas l'empilement comme tel qui soit exempt de contraintes  
20 internes résultantes, mais le film revêtu dans son ensemble.

Plus généralement, on peut définir également l'invention de la façon suivante : l'invention a également pour objet un substrat transparent, tout particulièrement sous forme d'un film de polymère souple du type PET muni d'un empilement de couches minces comportant au moins une  
25 couche fonctionnelle métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge du type Ag disposée entre deux couches à base de matériau diélectrique antireflets, ce que l'on entend ici par couche « fonctionnelle » et « couche antireflets » ayant été spécifié plus haut. La couche antireflets « inférieure » disposée entre la couche fonctionnelle et le substrat est soit  
30 une monocouche à base d'AlN modifié dont le niveau de contraintes est équilibré (relaxé) soit une superposition de couches comprenant au moins une couche d'AlN surmontée d'une couche d'oxyde métallique dont les niveaux de contrainte se compensent/s'annulent au moins pour partie.

On retrouve ainsi la variante décrite précédemment, à savoir une

couche antireflets de type AlN/ZnO où le niveau de contrainte en traction de la couche d'AlN vient compenser largement si ce n'est complètement le niveau de contrainte en compression de la couche en ZnO. On prévoit aussi une autre variante où la couche antireflets ne comprend que de l'AlN et où cette fois cette couche doit être substantiellement dépourvue de contraintes quelles qu'elles soient, pour arriver au même résultat que dans la variante bi-couche. La variante « bi-couche » présente l'avantage de conserver la couche d'oxyde de type ZnO connue pour être favorable à un bon mouillage de la couche d'argent, la variante « monocouche » présentant quant à elle l'avantage d'un empilement plus simple, moins long à fabriquer, avec moins de couches.

La couche à base d'AlN utilisée dans la couche antireflets inférieure peut notamment comprendre un autre métal minoritaire, notamment du zinc, par exemple dans une proportion de 0,1 à 10% atomique par rapport à l'aluminium.

De préférence, la couche d'oxyde de type ZnO de la couche antireflets inférieure est contiguë à la couche fonctionnelle. On peut aussi prévoir d'intercaler entre elles une fine couche métallique, de type titane, alliage ou nickel comme NiCr, niobium, ... L'empilement peut contenir une seule couche fonctionnelle ou  $n$  couches fonctionnelles avec  $n \geq 2$ . Dans cette configuration, il faut prévoir des couches antireflets « intermédiaires » entre les deux couches fonctionnelles quand  $n = 2$  ou entre deux couches fonctionnelles successives quand  $n > 2$ .

Cette couche antireflets « intermédiaire » ou au moins l'une d'entre elles peut comporter, à la façon de la couche antireflets « inférieure », une monocouche à base d'AlN modifié de façon à ce que son niveau de contrainte soit équilibré (relaxé) ou une superposition de couches comprenant au moins une couche à base d'AlN surmontée d'une couche d'oxyde métallique du type ZnO dont les niveaux de contraintes se compensent/s'annulent au moins pour partie.

Avantageusement, la couche fonctionnelle (ou au moins l'une d'entre elles s'il y en a plusieurs) est surmontée d'une fine couche métallique sacrificielle du type Nb, Ti, NiCr, ce qui est notamment important si on dépose au-dessus des couches de diélectrique en oxyde

par pulvérisation cathodique en conditions oxydantes.

Avantageusement, les couches antireflets « intermédiaires » et/ou « supérieures » (« supérieures » correspond aux couches qui « terminent » l'empilement) contiennent des couches à base d'oxyde métallique choisi  
5 parmi l'un au moins des oxydes suivants :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et/ou des couches à base de nitrure du type  $\text{AlN}$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

L'invention s'applique aussi à des revêtements antireflets inférieurs multi-couches où le  $\text{ZnO}$  est remplacé par un autre oxyde présentant un niveau de contrainte (traction ou compression) donné que l'association  
10 avec la couche à base d' $\text{AlN}$  va permettre d'équilibrer, de compenser en grande partie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , ...).

L'invention peut s'appliquer à n'importe quel substrat transparent rigide comme du verre, certains polycarbonates comme le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) ou plus spécifiquement, à des substrats sous  
15 forme de films de polymère souple comme le PET, certains polyesters, ... . L'invention permet que le film polymère souple de ce type soit essentiellement dépourvu de rayon de courbure « involontaire » après dépôt des couches.

L'invention concerne également l'utilisation du film revêtu pour  
20 fabriquer des vitrages feuilletés fonctionnalisés, anti-solaire ou bas-émissifs, et les vitrages feuilletés ainsi obtenus.

L'invention concerne également le procédé de fabrication du revêtement sur le substrat du type polymère souple, par pulvérisation cathodique, le concept de l'invention étant de moduler les paramètres de  
25 dépôt par pulvérisation réactive de la ou des couches constitutive(s) de la couche antireflets inférieure au moins de façon à minimiser, voire à annuler, son niveau de contrainte global de façon à n'induire substantiellement aucune courbure dans le film du fait de contraintes internes. Pour ce faire, deux paramètres, notamment, peuvent être ajustés  
30 de façon appropriée, à savoir la pression globale de l'atmosphère dans laquelle s'effectue le(s) dépôt(s), et le ratio entre la quantité de gaz inerte ( $\text{Ar}$ ) et réactif ( $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ ) dans l'atmosphère réactive.

Des exemples d'empilements de couches selon l'invention déposés sur des films de polymère en PET sont décrits plus en détail ci-après.

**EXEMPLE 1**

Un empilement de couche réfléchissant le rayonnement thermique comprenant la succession de couches :

substrat/AlN/ZnO/Ag/Ti/TiO<sub>2</sub>

- 5 doit être appliqué sur un film de PET d'une épaisseur de 50 µm de la société Hoechst suivant le procédé de la pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique.

- Pour déterminer les conditions de pulvérisation cathodique optimale pour la couche antireflet inférieure formée des deux couches partielles AlN/ZnO, on revêt d'abord dans une installation de pulvérisation cathodique de laboratoire de la société Leybold des éprouvettes de films de PET de dimensions de 30 x 30 cm successivement de deux couches partielles de 30 nm d'AlN et de 10 nm de ZnO. La pulvérisation est réalisée par le procédé de pulvérisation dans le plan en courant continu.
- 10 Après la formation du revêtement, on évalue la déformation du film en retenant comme façon d'apprécier quantitativement les contraintes internes du film revêtu la mesure du rayon de courbure que le film prend après la formation du revêtement. La structure de couches est considérée comme bonne lorsque le film revêtu ne s'incurve plus après avoir été
- 15 retirée de l'installation de revêtement, mais conserve sa forme plane.
- 20

- Après plusieurs essais, il ressort que les conditions de revêtement optimales sont atteintes lorsque la couche d'AlN est appliquée par pulvérisation réactive d'une cible en aluminium pur dans un mélange de gaz de travail argon-azote ayant un rapport Ar :N<sub>2</sub> de 2,5 :1, tandis que la
- 25 couche de ZnO est formée par pulvérisation réactive d'une cible en zinc métallique dans un mélange gazeux d'argon et d'oxygène ayant un rapport Ar :O<sub>2</sub> de 1 :1. Dans ces conditions, les éprouvettes de films revêtus de cette double couche ne subissent aucune déformation, c'est-à-dire que les contraintes internes dans les diverses couches du film revêtu s'annulent
- 30 par addition.

Après que les conditions de pulvérisation cathodique ont été déterminées de cette façon pour la couche antireflet inférieure, un système de plusieurs couches ayant la structure de couches suivantes et les épaisseurs de couches ci-après est appliquée dans la même installation de

revêtement sur un film de PET d'une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ , les épaisseurs de couches étant indiquées en nm :

substrat-30 AlN-10 Ag-1 Ti-30  $\text{TiO}_2$

La pulvérisation de la cible d'Al a lieu à nouveau dans une atmosphère Ar :  $\text{N}_2$  ayant un rapport Ar :  $\text{N}_2$  de 2,25 : 1 suivant le procédé de pulvérisation cathodique dans le plan en courant continu et la pulvérisation de la cible de Zn a lieu dans une atmosphère Ar :  $\text{O}_2$  ayant un rapport Ar :  $\text{O}_2$  de 1 : 1 également suivant le procédé de pulvérisation cathodique dans le plan en courant continu. Les couches suivantes sont aussi déposées par le procédé de pulvérisation cathodique dans le plan en courant continu, le gaz de travail pour la pulvérisation d'Ag et Ti étant formé d'argon pur, et le gaz de travail pour la pulvérisation réactive de la couche de  $\text{TiO}_2$  consistant en un mélange Ar :  $\text{O}_2$  ayant un rapport Ar :  $\text{O}_2$  de 1,4 : 1.

A l'aide du film revêtu, on fabrique un vitrage feuilleté en assemblant à l'aide de deux feuilles de polyvinylbutyral d'une épaisseur de 0,38 mm la feuille de PET revêtue avec deux feuilles de verre flotté chacune d'une épaisseur de 2,1 mm, à l'aide de la chaleur et d'une mise sous pression, de façon connue. Même après la conversion en un vitrage feuilleté, la feuille de PET revêtue ne présente aucun défaut tel que des déchirures ou déformations superficielles, et le vitrage feuilleté présente au contraire un aspect impeccable.

Les propriétés optiques qui sont déterminées suivant un procédé de mesure classique correspondent aux exigences en matière de transmission lumineuse, de réflexion lumineuse et de neutralité de teinte.

Les tests réalisés pour la détermination de la résistance de la corrosion de l'empilement des couches à savoir le test d'humidité suivant la norme ANSI Z 26.1, test n° 3 de même que le test de brouillard de pulvérisation de sels suivant la norme DIN 50021 donnent également de bons résultats.

## **EXEMPLE 2**

On dépose un empilement de plusieurs couches présentant la structure de couches suivante sur un film de PET d'une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur des diverses couches étant à nouveau indiquée en nm :

substrat-30 AlN-10 ZnO-10 Ag-82 AlN-10 ZnO-10 Ag-40 AlN

Les conditions de pulvérisation pour les diverses couches, en ce qui concerne les gaz de travail et les procédés de pulvérisation cathodique appliqués, correspondent aux conditions indiquées dans l'exemple 1.

- 5 L'application d'une couche métallique sacrificielle mince sur chacune des deux couches d'argent n'est pas nécessaire du fait que le gaz de travail pour chacune des couches d'AlN suivantes est totalement exempt d'oxygène.

10 Pour évaluer l'utilité et les propriétés de l'empilement de couches dans un verre feuilleté, le film revêtu est à nouveau assemblé avec deux feuilles de polyvinylbutyral chacune de 0,38 mm et deux feuilles de verre flotté chacune d'une épaisseur de 2,1 mm en appliquant la chaleur et la pression suffisantes. Des tests sont réalisés sur le vitrage feuilleté achevé.

15 D'après l'aspect optique du vitrage, cet empilement de couches présente une très bonne apparence dans le vitrage feuilleté, c'est-à-dire qu'aucune déchirure ou déformation n'est constatée dans le film revêtu.

20 Les propriétés optiques du vitrage feuilleté qui sont déterminées suivant un procédé de mesure habituel correspondent en matière de transmission lumineuse et de réflexion lumineuse dans le domaine du spectre visible, de transmission de l'énergie totale et de la neutralité de nuances, aux exigences imposées pour l'utilisation du vitrage feuilleté comme pare-brise d'un véhicule automobile.

Pour l'évaluation de la résistance à la corrosion de l'empilement de couches dans le vitrage feuilleté, on effectue les tests suivants :

- 25 ➤ test d'humidité suivant la norme ANSI Z 26,1 (test n° 3) : selon ce test, l'éprouvette est exposée pendant une durée de 14 jours à une température de 40°C à une atmosphère d'une humidité relative de 100%. On ne constate ni trace de corrosion ni délamination.

30 Selon le test de pulvérisation de sels suivant la norme DIN 50021, les éprouvettes sont exposées pendant 10 jours au nuage de pulvérisation. On constate quelques petites traces de corrosion dans le contour des éprouvettes, mais aucune délamination.

**REVENDEICATIONS**

1. Substrat transparent, notamment sous forme d'un film de polymère(s) souple(s), muni d'un empilement de couches minces comportant au moins une couche fonctionnelle métallique à propriétés de réflexion dans l'infrarouge du type Ag disposée entre deux couches à base de matériau diélectrique « antireflets », **caractérisé en ce que** la couche antireflets « inférieure » disposée entre la couche fonctionnelle et le substrat est une monocouche à base d'AlN modifié dont le niveau de contraintes est équilibré ou est une superposition de couches comprenant au moins une couche d'AlN surmontée d'une couche d'oxyde métallique dont les niveaux de contraintes se compensent/s'annulent au moins pour partie.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche antireflets « inférieure » comprend une couche d'AlN comportant également au moins un autre métal minoritaire, notamment du zinc, de préférence dans une proportion de 0,1 à 10% atomique par rapport à l'aluminium.

3. Substrat selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** la couche antireflets comprend une séquence de couche à base d'AlN/couche à base d'oxyde de zinc, la première présentant un niveau de contrainte en traction, la seconde un niveau de contrainte en compression.

4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche d'oxyde, notamment à base de ZnO, de la couche antireflets « inférieure » est contiguë à la couche fonctionnelle.

5. Substrat selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'entre** la couche antireflets « inférieure » et la couche fonctionnelle est disposée une fine couche métallique, notamment de type titane ou alliage au Ni du type alliage NiCr ou niobium.

6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement comprend au moins deux couches fonctionnelles du type couche Ag, avec une couche antireflets « intermédiaire » entre les deux couches fonctionnelles ou entre deux couches fonctionnelles successives.

7. Substrat selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** la couche antireflets « intermédiaire » ou au moins l'une d'entre elles comporte une monocouche à base d'AlN modifié de façon à ce que son niveau de contrainte soit équilibré ou est une superposition de couches  
5 comprenant au moins une couche à base d'AlN surmontée d'une couche d'oxyde métallique de type ZnO dont les niveaux de contrainte s'annulent au moins pour partie.

8. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle ou au moins l'une d'entre elles est  
10 surmontée d'une fine couche métallique sacrificielle, notamment du type Nb, Ti, NiCr.

9. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les couches antireflets « intermédiaires » et/ou « supérieures » contiennent des couches à base d'oxyde métallique choisis parmi : SnO<sub>2</sub>,  
15 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> ou des couches à base de nitrures du type AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

10. Film polymère de type PET revêtu conformément à l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est essentiellement dépourvu de rayon de courbure involontaire.

20 11. Utilisation du film selon la revendication 10 pour fabriquer des vitrages feuilletés fonctionnalisés, anti-solaire ou bas-émissif.

12. Vitrage feuilleté, **caractérisé en ce qu'il** incorpore le film polymère selon la revendication 10.

13. Procédé de fabrication du substrat sous forme de film de  
25 polymère souple revêtu selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'on** utilise la technique de pulvérisation cathodique pour le dépôt des couches de l'empilement, en modulant des conditions de dépôt de la ou des couches de la couche antireflets « inférieure » de façon à minimiser le niveau de contrainte résiduel de ladite couche antireflets « inférieure »  
30 de façon à n'induire substantiellement aucune courbure dans le film du fait des contraintes internes.

14. Empilement de couches réfléchissant le rayonnement thermique pour substrats transparents, comprenant au moins une couche fonctionnelle formée d'argent et des couches antireflets qui sont disposées



des deux côtés de la couche d'argent et qui sont formées d'un ou plusieurs composés métalliques, la couche antireflets disposée sous la couche d'argent comprenant une couche partielle supérieure formée d'oxyde de zinc immédiatement contiguë à la couche d'argent et une couche partielle supplémentaire disposée par dessous, **caractérisé en ce que** l'empilement de couches se distingue par le fait que la couche partielle supplémentaire qui est disposée sous la couche d'oxyde de zinc et qui appartient à la couche antireflets « inférieure » est une couche base de nitrure d'aluminium se trouvant sous des contraintes de traction internes.

15. Empilement de couches suivant la revendication 14, **caractérisé en ce que** l'ampleur des contraintes de compression internes de la couche de nitrure d'aluminium correspond par ajustement des paramètres de revêtement à peu près à l'ampleur des contraintes de compression internes dans la couche d'oxyde de zinc de façon que les contraintes de traction et de compression des deux couches partielles contiguës s'égalisent au moins pour la majeure partie.

16. Empilement de couches suivant la revendication 14 ou 15, **caractérisé en ce que** la couche d'oxyde de zinc a une épaisseur de moins de 15 nm et, de préférence, de moins de 12 nm.

17. Empilement de couches suivant l'une quelconque des revendications 14 à 16, **caractérisé en ce qu'il** comprend deux couches fonctionnelles formées d'argent qui sont séparées l'une de l'autre par une couche antireflets supplémentaire, cette couche antireflets supplémentaire comprenant aussi deux couches partielles à savoir une couche immédiatement contiguë à la couche d'argent supérieure et formée d'oxyde de zinc se trouvant sous des contraintes de compression internes et une couche partielle contiguë à la couche d'argent inférieure et formée de nitrure d'aluminium se trouvant sous des contraintes de traction internes.

18. Empilement de couches suivant l'une quelconque des revendications 14 à 17, **caractérisé par** la structure suivante :

(substrat)/AlN/ZnO/Ag/Ti/TiO<sub>2</sub>

19. Empilement de couches suivant l'une quelconque des revendications 14 à 16, **caractérisé par** la structure suivante :

(substrat)/AlN/ZnO/Ag/AlN

20. Empilement de couches suivant la revendication 17, **caractérisé par** la structure suivante :

(Substrat)/AlN/ZnO/Ag/AlN/ZnO/Ag/AlN

21. Utilisation d'un empilement de couches suivant l'une  
5 quelconque des revendications 14 à 20 pour revêtir des films de polymère mince, en particulier de PET, de façon que les paramètres de revêtement des couches à base d'AlN formées par pulvérisation réactive à partir d'une cathode d'aluminium métallique soient choisis tels que le film revêtu ne  
10 présente, après la formation de l'empilement, pas de courbure sensible induite par des contraintes internes.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00466

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 G02B5/20 C03C17/36 G02B5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G02B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 985 312 A (NAKASHIMA HIROSHI ET AL) 15 January 1991  see column 3, line 15 - column 4, line 16; figures 1,2; examples 6,7 ---	1,3, 9-14,18, 19,21
A	EP 0 718 250 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 26 June 1996  see page 3, line 1 - page 7, line 24; figure 1; examples 1,2 ---	1-5, 7-16,18, 19
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 512 (M-893), 16 November 1989 & JP 01 206035 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 18 August 1989 see abstract ---	1,7, 10-12, 14,18,19
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 1999

Date of mailing of the international search report

09/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Telex 7140 EPON NL

Authorized officer

THEOPISTOU. P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int :ional Application No

PCT/FR 99/00466

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 22 830 A (GLAVERBEL) 12 January 1995 see page 1, line 67 - page 8, line 54; figure 1; examples 12-18 ----	1-21
A	EP 0 698 585 A (ASAHI GLASS CO LTD) 28 February 1996 cited in the application see page 3, line 44 - page 6, line 28; figure 1 ----	1-4, 7, 9-14, 16-19
A	DE 39 41 027 A (GLAVERBEL) 12 July 1990 cited in the application see examples 1, 2 ----	9-13, 18
A	EP 0 747 330 A (LEYBOLD AG) 11 December 1996 see page 3, line 23 - page 4, line 36; claim 1 -----	1, 4, 6, 9, 14-17, 20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00466

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4985312	A	15-01-1991	JP 2160641 A	20-06-1990
			JP 7091089 B	04-10-1995
			DE 3941046 A	21-06-1990
EP 0718250	A	26-06-1996	FR 2728559 A	28-06-1996
			JP 8238710 A	17-09-1996
DE 4422830	A	12-01-1995	BE 1008858 A	06-08-1996
			CH 687924 A	27-03-1997
			FR 2708262 A	03-02-1995
			GB 2279365 A, B	04-01-1995
			IT 1266023 B	16-12-1996
			LU 88503 A	01-02-1995
			NL 9401030 A	16-01-1995
EP 0698585	A	28-02-1996	CA 2046161 A	06-01-1992
			DE 69122554 D	14-11-1996
			DE 69122554 T	13-02-1997
			DE 69128729 D	19-02-1998
			DE 69128729 T	30-04-1998
			EP 0464789 A	08-01-1992
			ES 2095271 T	16-02-1997
			JP 4357025 A	10-12-1992
			SG 47839 A	17-04-1998
			SG 43266 A	17-10-1997
			US 5532062 A	02-07-1996
			US 5413864 A	09-05-1995
			US 5419969 A	30-05-1995
			JP 5042624 A	23-02-1993
DE 3941027	A	12-07-1990	BE 1002992 A	15-10-1991
			CH 679580 A	13-03-1992
			DK 635589 A	06-07-1990
			FR 2641271 A	06-07-1990
			GB 2229737 A, B	03-10-1990
			JP 2289449 A	29-11-1990
			JP 2876325 B	31-03-1999
			LU 87646 A	10-07-1990
			NL 8903147 A	01-08-1990
			NO 174500 B	07-02-1994
			SE 469523 B	19-07-1993
			SE 8904231 A	06-07-1990
			US 5110662 A	05-05-1992
EP 0747330	A	11-12-1996	DE 19520843 A	12-12-1996
			DE 59601582 D	12-05-1999
			JP 8336928 A	24-12-1996

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le internationale No

PCT/FR 99/00466

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 G02B5/20 C03C17/36 G02B5/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 G02B C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 985 312 A (NAKASHIMA HIROSHI ET AL) 15 janvier 1991  voir colonne 3, ligne 15 - colonne 4, ligne 16; figures 1,2; exemples 6,7 ---	1,3, 9-14,18, 19,21
A	EP 0 718 250 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 26 juin 1996  voir page 3, ligne 1 - page 7, ligne 24; figure 1; exemples 1,2 ---	1-5, 7-16,18, 19
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 512 (M-893), 16 novembre 1989 & JP 01 206035 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 18 août 1989 voir abrégé ---	1,7, 10-12, 14,18,19
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

THEOPISTOU, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de internationale No

PCT/FR 99/00466

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 44 22 830 A (GLAVERBEL) 12 janvier 1995 voir page 1, ligne 67 - page 8, ligne 54; figure 1; exemples 12-18 ----	1-21
A	EP 0 698 585 A (ASAHI GLASS CO LTD) 28 février 1996 cité dans la demande voir page 3, ligne 44 - page 6, ligne 28; figure 1 ----	1-4,7, 9-14, 16-19
A	DE 39 41 027 A (GLAVERBEL) 12 juillet 1990 cité dans la demande voir exemples 1,2 ----	9-13,18
A	EP 0 747 330 A (LEYBOLD AG) 11 décembre 1996 voir page 3, ligne 23 - page 4, ligne 36; revendication 1 -----	1,4,6,9, 14-17,20

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 99/00466

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4985312 A	15-01-1991	JP 2160641 A	20-06-1990
		JP 7091089 B	04-10-1995
		DE 3941046 A	21-06-1990
EP 0718250 A	26-06-1996	FR 2728559 A	28-06-1996
		JP 8238710 A	17-09-1996
DE 4422830 A	12-01-1995	BE 1008858 A	06-08-1996
		CH 687924 A	27-03-1997
		FR 2708262 A	03-02-1995
		GB 2279365 A, B	04-01-1995
		IT 1266023 B	16-12-1996
		LU 88503 A	01-02-1995
		NL 9401030 A	16-01-1995
EP 0698585 A	28-02-1996	CA 2046161 A	06-01-1992
		DE 69122554 D	14-11-1996
		DE 69122554 T	13-02-1997
		DE 69128729 D	19-02-1998
		DE 69128729 T	30-04-1998
		EP 0464789 A	08-01-1992
		ES 2095271 T	16-02-1997
		JP 4357025 A	10-12-1992
		SG 47839 A	17-04-1998
		SG 43266 A	17-10-1997
		US 5532062 A	02-07-1996
		US 5413864 A	09-05-1995
		US 5419969 A	30-05-1995
		JP 5042624 A	23-02-1993
DE 3941027 A	12-07-1990	BE 1002992 A	15-10-1991
		CH 679580 A	13-03-1992
		DK 635589 A	06-07-1990
		FR 2641271 A	06-07-1990
		GB 2229737 A, B	03-10-1990
		JP 2289449 A	29-11-1990
		JP 2876325 B	31-03-1999
		LU 87646 A	10-07-1990
		NL 8903147 A	01-08-1990
		NO 174500 B	07-02-1994
		SE 469523 B	19-07-1993
		SE 8904231 A	06-07-1990
		US 5110662 A	05-05-1992
EP 0747330 A	11-12-1996	DE 19520843 A	12-12-1996
		DE 59601582 D	12-05-1999
		JP 8336928 A	24-12-1996